

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 8 日
Date of Application:

REC'D 21 OCT 2004

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 6 6 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 2 6 6 0 1]

WIPO

PCT

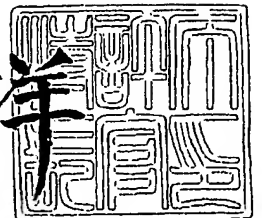
出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社
 デーエスエム アイピー アセット ビー ヴィ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 8 4 6 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 P04201509
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 古川 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 小原 浩揮
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 重本 建生
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 小宮 全
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592222639
 【氏名又は名称】 コニクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ
【代理人】
 【識別番号】 110000084
 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
 【代表者】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068700
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 有賀 三幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077562
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高野 登志雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096736
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089048
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 浅野 康隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101317
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 的場 ひろみ
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117156
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 正樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100111028
【弁理士】
【氏名又は名称】 山本 博人
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 164232
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

次の成分 (A) 及び (B)、

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー 20～90重量%、

(B) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマー 1～30重量%、

を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 2】

成分 (B) の水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーが、水酸基を有する脂肪族もしくは脂環式置換基を有する (メタ) アクリレートモノマーである請求項 1 記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、成分 (C) として成分 (B) 以外の反応性希釈剤を組成物全量に対して 5～75重量%含有するものである請求項 1 又は 2 記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 4】

窒素含有ビニルモノマーの含有量が、組成物全量に対して 10重量%未満である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 5】

成分 (A) のウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーが、ポリオール構造を含有しない 1 種以上のウレタン (メタ) アクリレートを成分 (A) の全量に対して 10～80重量%含むものである請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 6】

光ファイバ被覆用である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】放射線硬化性液状樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ファイバ被覆、リボン及びケーブル材料用の放射線硬化性液状樹脂組成物に関し、特に、低粘度で使いやすく、希釈性が良く、速い硬化速度を有し、硬化物の黄変性が低く、さらに硬化物の表面特性に優れた光ファイバ被覆材料として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光ファイバ工業においては、光ファイバ、リボン及びケーブルの製造過程で、放射線硬化性液状樹脂組成物が広く使用されている。例えば、石英ガラスを使用する光ファイバは、ガラスファイバ本来の特性を維持するように、石英ガラス母材から線引きされた直後に少なくとも1層、多くは2層の放射線硬化性液状樹脂組成物からなる被膜で被覆した後に、当該被覆を、放射線照射、通常は紫外線照射により急速に硬化することにより光ファイバ心線（「心線」ともいう。）とするのが普通である。ガラスファイバに直接接する第1の被覆層を一次被覆層といい、ガラスファイバを保護し、その微小な曲がり防止する柔軟な被覆層である。一次被覆の外側に接する第2の被覆層を二次被覆層といい、ガラスファイバに、いっそう耐久性のある外装を与えるより強靱な被覆層である。本技術分野においては、より高速での光ファイバ生産を実現するため、より硬化速度の速い液状樹脂組成物が求められている。一方、放射線硬化性マトリックス材及びバンドリング材は、複数の心線を束ねて光ファイバリボン、光ファイバケーブル及び関連構造体とする際に使用され、個々の光ファイバ心線を支持し、保護することができる。また、放射線硬化性インクは光ファイバの心線毎にカラーコードを付けて識別するのに使用できる。これら種々の光ファイバ被覆材料はすべて放射線硬化性であることが好ましい。

【0003】

これらの光ファイバ被覆技術については多くの報告がある（特許文献1～6）。また、代表的な一次被覆材（特許文献1、7）、二次被覆材（特許文献8）、その他の被覆材（特許文献9、10）が例示されている。

【0004】

光ファイバ被覆材料である放射線硬化性組成物の硬化速度は、組成物に使用されるモノマーの種類により大きく影響される。被覆層の表面および内部の硬化速度に適当なバランスを得るため、数種の（メタ）アクリレートモノマーを併用することが通常行われるが、被覆層の硬化速度を十分上げるためには、従来各種の（メタ）アクリレートモノマーに加えてN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドンなどの窒素含有ビニルモノマーが使用されている。

【0005】

しかし、窒素含有ビニルモノマーを含有する組成物を使用すると、ファイバ被覆層に黄変を生じることがある欠点を有するため、高速硬化性と低黄変性の両立が可能な組成物が求められていた。特に、二次被覆材、マトリックス材、バンドリング材においては、100～1000MPa程度の硬化物のヤング率を有しながら、低粘度で使いやすい被覆材が求められていた。

【0006】

【特許文献1】米国特許第5336563号明細書

【特許文献2】米国特許第5595820号明細書

【特許文献3】米国特許第5199098号明細書

【特許文献4】米国特許第4923915号明細書

【特許文献5】米国特許第4720529号明細書

【特許文献6】米国特許第4474830号明細書

【特許文献7】米国特許第4992524号明細書

【特許文献 8】特開平 10-81705 号公報

【特許文献 9】特開平 11-49534 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、低粘度で使いやすく、速い硬化速度で、希釈性が良く、硬化物の黄変性が低く、さらに硬化物の表面特性に優れ、光ファイバにおける、一次被覆材、二次被覆材、マトリックス材、バンドリング材、インク等として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、この様な状況に鏡みて鋭意研究した結果、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを特定量含有する放射線硬化性樹脂組成物に、水酸基を有する反応性希釈剤、好ましくは水酸基及び脂肪族もしくは脂環式置換基を有する反応性希釈剤を一定量添加することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、次の成分（A）及び（B）、

（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー 20～90重量%、

（B）水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー 1～30重量%
を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物は、低粘度で使いやすく、速い硬化速度で、硬化物の黄変性が低く、さらに表面特性が優れている硬化物を得ることができる。従って、光ファイバにおける、一次被覆、二次被覆、マトリックス材、バンドリング材、インク等として、その中でも特に二次被覆、マトリックス材、バンドリング材として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の成分（A）であるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、分子内にウレタン結合と（メタ）アクリロイル基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、（a）ポリオール化合物、（b）ポリイソシアネート化合物、及び（c）水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーを反応させて得られる化合物を挙げることができる。

【0012】

（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、そのオリゴマー中に（メタ）アクリロイル基を少なくとも2個含有することが好ましい。オリゴマーの主鎖は、例えばポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられ、それらの共重合体をベースとすることもできる。このポリオールプレポリマーの分子量は、好ましくは600～11,000、さらに好ましくは900～5,100、より好ましくは900～3,100である。

【0013】

（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーのオリゴマー主鎖は、例えばウレタン結合を介して互いに連結した1個以上のオリゴマーブロックであってもよい。例えば、1種又は2種以上のポリオールプレポリマーを当該分野で公知の方法により結合させることができる。ポリオールプレポリマーがポリエーテルポリオールならば、ガラス転移点が低く、且つ機械特性が良好な被覆が得られる。オリゴマーの主鎖がポリオレフィンポリオールであると、耐水性がさらに向上した被覆が得られる。

【0014】

この（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを製造する具体的方法としては、例えば（a）ポリオール、（b）ポリイソシアネート化合物および（c）水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーを一括して仕込んで反応させる方法；（a）ポリオールお

よび (b) ポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーを反応させる方法; (b) ポリイソシアネート化合物および (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーを反応させ、次いで (a) ポリオールを反応させる方法; (b) ポリイソシアネート化合物および (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーを反応させ、次いで (a) ポリオールを反応させ、最後にまた (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーを反応させる方法などが挙げられる。

【0015】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの合成に用いられる (a) ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリアルキレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等を使用することができる。ポリオールとしては、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオール等を使用することができ、ジオールおよびトリオールが好ましく、ジオールがより好ましい。これらの中では、ポリエーテルジオールが特に好ましいが、その他のジオールをポリエーテルジオールと併用することもできる。これらのポリエーテルポリオールは一般にイオン重合性環状化合物の開環重合によって製造されるが、一種のイオン重合性環状化合物からなる単独重合体でも、二種以上のイオン重合性環状化合物からなる共重合体であってもよい。共重合の様式は特に制限されず、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合のいずれであってもよい。

【0016】

ポリエーテルジオールの製造に用いられるイオン重合性環状化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、オキセタン、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類等が挙げられる。一種のイオン重合性環状化合物を開環重合させて得られるポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール等のポリエーテルアルキレンジオールを、二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールとしては、ポリ(プロピレン-*c o*-エチレン)グリコール、ポリ(テトラメチレン-*c o*-エチレン)グリコール、ポリ(テトラメチレン-*c o*-プロピレン)グリコール、ポリ(テトラメチレン-*c o*-(メチルテトラメチレン))グリコール、ポリ(ブチレン-*c o*-エチレン)グリコール、ポリ(ブチレン-*c o*-プロピレン)グリコール等を挙げることができる。

【0017】

また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 γ -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。

【0018】

本発明の硬化物に耐ジェリー性および耐水性を付与する点からは、これらのポリエーテルジオールのうち、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリ(ブチレン-*c o*-プロピレン)グリコールが好ましく、ポリプロピレングリコールが特に好ましい。これらのポリエーテルジオールの分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC法) によるポリスチレン換算の数平均分子量で 900~3, 100 が特に好ましい。

【0019】

これらのポリエーテルジオールとしては、例えばPTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学（株）製）、エクセノール1020、2020、3020、プレミノールPML-4002、PML-5005（以上、旭硝子（株）製）、ユニセーフDC1100、DC1800、DCB1000（以上、日本油脂（株）製）、PPTG1000、PPTG2000、PPTG4000、PTG400、PTG650、PTG1000、PTG2000、PTG-L1000、PTG-L2000（以上、保土ヶ谷化学工業（株）製）、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000（以上、第一工業製薬（株）製）、Accclaim2200、2220、3201、3205、4200、4220、8200、12000（以上、住友バイエルウレタン社製）、PTGL1000、PTGL2000（保土ヶ谷化学工業（株））等が市販品として入手可能である。

【0020】

ポリアルキレンポリオールを使用する場合、このポリアルキレンは、複数個のヒドロキシル末端基を有する直鎖状又は分岐鎖状炭化水素であることが好ましい。この炭化水素は、大部分がメチレン基（ $-CH_2-$ ）からなり、主鎖中に存在する不飽和結合及び側基として懸垂した不飽和基を含んでも良い非芳香族化合物であることが好ましい。不飽和の程度が少なくなるに従って、硬化した光ファイバ被覆の長期安定性は増大するので、完全に飽和した、例えば水素化炭化水素が好ましい。炭化水素ジオールの例としては、例えば末端にヒドロキシル基を有し、完全に又は部分的に水素化された1, 2-ポリブタジエンポリオール、1, 4:1, 2-ポリブタジエン共重合体ポリオール；1, 2-ポリブタジエン-エチレン共重合体ポリオール、1, 2-ポリブタジエン-プロピレン共重合体ポリオール、ポリイソブチレンポリオール、およびこれらの混合物等が挙げられる。これらのうち、ほぼ完全に水素化された1, 2-ポリブタジエン又は1, 2-ポリブタジエン/エチレン共重合体が好ましい。

【0021】

ポリカーボネートジオールの例は、ホスゲン、ジアリールカーボネートまたはエチレンカーボネートをジオール化合物またはビスフェノール化合物を反応させることによって製造されるものである。このジオール化合物は、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 12-ドデカンジオール等の炭素原子数2～12のアルキレンジオール類や前述のポリエーテルポリオール類であってよい。ビスフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、メチレンビス（4-ヒドロキシフェニル）等を挙げることができる。これらジオールおよび/またはビスフェノール化合物の混合物も利用できる。なお、アルキレンジオール類とポリエーテルポリオール類からなる共重合体は、ポリカーボネートホモポリマーに比べて、モジュラスが低く、しかも液状被覆組成物の結晶化も阻止する硬化被膜を生成する。ポリカーボネートジオールとポリカーボネート共重合体との混合物も利用できる。

ポリカーボネートジオールとしては、例えばDuracarb122（PPG Industries社）及びPermanol KM10-1733（Permuthane社、米国マサチューセッツ州）が挙げられる。

【0022】

ポリエステルジオールの例としては、飽和ポリカルボン酸又はそれらの無水物とジオールとの反応生成物が挙げられる。飽和ポリカルボン酸及び無水物としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、こはく酸、グルタル酸、マロン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2, 2-ジメチルこはく酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸等、それらの無水物及びそれらの混合物が挙げられる。ジオールとしては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン等が挙げられる。ポリカプロラクトン類はこの分類に含まれ、ユニオン・カーバイド社からTone Polyolシリーズ、例えばTone0200、0221、03

01, 0310, 2201及び2221という商品名で市販されている。Tone0301及び0310は3官能性である。

【0023】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの合成に用いられる (b) ポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート等を、脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等を、脂肪族イソシアネートとしては、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート等を例示することができる。さらに、ポリアルキレンオキサイド若しくはポリエステルグリコールの両末端にトルエンジイソシアネート等のジイソシアネートが結合した化合物等を用いても良い。また、それぞれのジイソシアネートの二量体、三量体等を用いることもできる。

これらのうち、好ましい例としては芳香族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネート、より好ましくは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても、2種以上併用しても良い。

【0024】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの合成に用いられる (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーは、ウレタン結合を介してイソシアネートに結合する。水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、カプロラクトン (メタ) アクリレート等のヒドロキシ官能性脂肪族 (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシシクロペンチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシ官能性脂環族 (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート等の芳香環含有ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリレートを挙げることができる。これらのうち特に限定されるものではないが、好ましくは2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートである。

【0025】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの合成に用いる (a) ポリオール化合物、(b) ポリイソシアネート化合物および (c) 水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマーの使用割合は、ポリオール化合物に含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が1. 1~2当量、ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーの水酸基が0. 1~1当量となるのが好ましい。

【0026】

また (A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの合成においてポリオール化合物とともにポリアミン化合物を併用することも可能であり、このようなポリアミン化合物としてはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェ

ニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のジアミンやヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

【0027】

(c) 水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーの一部を、イソシアネート基に付加しうる官能基を持った化合物に置き換えて用いることもできる。これらの化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。これらの化合物を使用することにより、ガラス等の基材への密着性をさらに高めることができる。

【0028】

(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの合成においては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジルコニウムアセチルアセトネート、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 6, 7-トリメチルー1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量に対して0. 01~1重量%用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常5~90℃、特に10~80℃が好ましい。

【0029】

成分(A)のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレートの反応により得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーに加えて、ポリオール構造を含有しない1種以上のウレタン(メタ)アクリレートを含有することが硬化物のヤング率と表面貼り付き力を低く抑える点から好ましい。ポリオール構造を含有しない1種以上のウレタン(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピルアクリレートを、2, 4-トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートをモル比2:1で反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート等を挙げることができる。ポリオール構造を含有しない1種以上のウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、成分(A)の全量に対して、10重量%~80重量%が好ましく、25重量%~55重量%がさらに好ましい。

【0030】

(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、硬化物のヤング率、破断伸び等の良好な力学特性および放射線硬化性樹脂組成物の適度な粘度を得る観点から、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中に、組成物全量に対して20~90重量%、特に40~90重量%含有することが好ましい。90重量%を超えると硬化物の23℃におけるヤング率が1200MPaを超えてしまうため光ファイバ被覆用樹脂としては好ましくなく、また放射線硬化性樹脂組成物の25℃における粘度が10. 0Pa・sを超えてしまうため光ファイバ心線、および光ファイバリボン、光ファイバケーブル製造時の作業性が低下し、また放射線硬化後の硬化物の耐水性も悪化する。20重量%を下回ると破断強度が悪化すると共に、光ファイバ被覆及びケーブル材料として好適な硬化物のヤング率が得られない。光ファイバ被覆用材料のうち、光ファイバプライマリ材として好ましい硬化物のヤング率は0. 4~5MPaであり、光ファイバセカンダリ材およびマトリックス材及びバンドリング材として好ましい硬化物のヤング率は50~1200MPaである。これらの光ファイバ用放射線硬化性樹脂組成物の粘度は、25℃において1. 0~6. 0Pa・sが好ましい。

【0031】

本発明の成分(B)は、水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーである。成分(B)を所定量含有することにより、窒素含有ビニルモノマーを含有しなくても高い硬化速度が得られ、硬化物の黄変を抑えることができる。成分(B)の具体例としては、前述の成分(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの製造に用いられる成分(c)に挙げた化合物と同一の化合物を挙げることができる。成分(c)は(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを製造するための反応性成分として利用されるが、本発明の成分

(B)は、成分(A)の原料ではなく、反応性希釈剤として添加するものである。好ましい成分(B)としては、前出の成分(c)の例示のうち、ヒドロキシ官能性脂肪族(メタ)アクリレートおよびヒドロキシ官能性脂環族(メタ)アクリレートであり、特に好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシC₂-C₈アルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシC₂-C₈シクロアルキル(メタ)アクリレートである。

【0032】

成分(B)は、上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、組成物全量に対して一般的に1~30重量%、好ましくは2~20重量%、更に好ましくは5~15重量%である。上記範囲であれば、液状樹脂組成物の粘度、黄変性、硬化速度等の観点から好ましい。

【0033】

本発明の組成物は、必要に応じて成分(C)として、成分(B)以外の反応性希釈剤を含んでいてもよい。一般に、反応性希釈剤とは、成分(A)と共重合可能なビニルモノマーである。成分(C)は、被覆組成物の粘度を調整するとともに成分(A)を製造の際の希釈剤としても使用できる。

【0034】

成分(C)としては、(C1)重合性単官能化合物、または(C2)重合性多官能化合物が挙げられる。(C1)重合性単官能性化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等の窒素含有ビニルモノマー、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式構造を有する(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフエノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香環構造を有する(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*t*-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルオキシエチル(メタ)アクリレートビニルオキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0035】

これら(C1)重合性単官能性化合物のうち、希釈性の観点からは、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、

ビニルオキシエチル (メタ) アクリレートビニルオキシエトキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

【0036】

また、硬化速度の観点からは、(C1) 重合性単官能性化合物としてはアクリレート官能性またはビニルエーテル官能性と、炭素数4～20アルキル基またはポリエーテル部分とを有するモノマー類が好ましい。このようなモノマー類の例は、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ラウリルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ビニルオキシエチル (メタ) アクリレートビニルオキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン等である。

さらに、弾性率の観点から好ましい反応性希釈剤は、芳香族基を含む化合物である。芳香族基を有する希釈剤の例としては、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールフェニルエーテルアクリレート、及び上記モノマーのアルキル置換フェニル誘導体、例えばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレートが挙げられる。

【0037】

ただし、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等の窒素含有ビニルモノマーは、硬化速度の増大には貢献できるものの、硬化物に黄変を生じる欠点を有するため、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物に用いる場合には、組成物全量に対して10重量%未満とすることが好ましく、5重量%未満とすることがより好ましく、使用しないことが特に好ましい。

【0038】

また(C2) 重合性多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加体ジオールのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加体ジオールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに (メタ) アクリレートを付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0039】

また、市販品としては、例えばライトアクリレート9EG-A、および、ライトアクリレート4EG-A (共栄社化学 (株) 製)、ユピマーUV SA1002、SA2007 (以上、三菱化学 (株) 製) ; ビスコート700 (大阪有機化学工業 (株) 製) ; KAYARAD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330 (以上、日本化薬 (株) 製) ; アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325 (以上、東亜合成 (株) 製) 等が挙げられる。

【0040】

これらの(C2) 重合性多官能性化合物のうち、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェ

ノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加体ジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0041】

これらの(C1)重合性単官能化合物と(C2)重合性多官能化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、併用することもできる。

【0042】

これらの成分(C)は、本発明の放射線硬化性樹脂組成物中の組成物全量に対して5~75重量%含有することが好ましく、10~70重量%含有することがさらに好ましい。5重量%未満であると硬化速度が低下する可能性があり、75重量%を超えると低粘度による塗布形状の変化が起き、塗布が安定しない。

【0043】

本発明の放射線硬化性樹脂組成物は、放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等であるが、特に紫外線および電子線が好ましい。

【0044】

紫外線を用いる場合の照射源は、例えばフュージョン・システム社(Fusion System Corp.)から市販されているUVランプのような通常の光源で良い。その他、低圧、中圧、及び高圧の水銀灯、超化学線蛍光管又はパルス灯を使用することができる。

【0045】

本発明の放射線硬化性樹脂組成物を紫外線により硬化させる場合には、必要に応じて(D)重合開始剤を添加することができる。成分(D)としては、通常(D1)光重合開始剤を用いるが、必要に応じて(D2)熱重合開始剤を(D1)光重合開始剤と併用しても良い。

【0046】

(D1)光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば α -ヒドロキシアルキルフェニルケトン、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール、又はアシルホスフィンオキサイド、その他のビスアシルホスフィンオキサイド、又はチタノセンが挙げられる。

【0047】

(D1)光重合開始剤の具体例としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。その市販品としては、イルガキュア184、369、651、500、907、819、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CGI1870、CG2461、ダロキュア1116、1173(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製);LUCIRIN TPO(BASF社製);ユベクリルP36(UCB社製)等が挙げられる。

【0048】

(D2)熱重合開始剤としては、過酸化物、アゾ化合物等が挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチル-オキシベンゾエート、アゾビスイソブチロ

ニトリル等が挙げられる。

【0049】

(D) 重合開始剤は、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中に、組成物全量に対して 0.1～10 重量%、特に 0.5～5 重量% 配合することが好ましい。

【0050】

また、成分 (D) に加えて重合促進剤を添加しても良い。重合促進剤の例としては、第二及び／又は第三アミン、例えばエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノエチルアクリレート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン等が挙げられる。脂肪族及び芳香族ハロゲン化物、例えば2-クロロメチルナフタレン、1-クロロ-2-クロロメチルナフタレン、及びフリーラジカルを形成する化合物、例えば過酸化化合物及びアゾ化合物も硬化を促進するために使用することができる。重合促進剤の市販品としては、ユベクリル P102、103、104、105 (以上、UCB 社製) 等が挙げられる。

【0051】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で (F) 硬化性の他のオリゴマー又はポリマー、反応性希釈剤、その他の添加剤等を配合することができる。

【0052】

上記 (F) 硬化性の他のオリゴマー又はポリマーとしては、例えばポリエステル (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリアミド (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかのビニルモノマーとの共重合体とアクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。

【0053】

また、上記成分以外に (G) 各種添加剤、例えば酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えば Irganox 1010、1035、1076、1222 (以上、チバケミカルスベシヤリティー製)、Antigen P、3C、FR、GA-80 (以上、住友化学 (株) 製) 等が挙げられ；紫外線吸収剤としては、例えば Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213 (以上、チバケミカルスベシヤリティー製)、Seesorb 102、103、501、202、712、704 (以上、シプロ化成 (株) 製) 等が挙げられ；光安定剤としては、例えば Tinuvin 292、144、622LD (以上、チバケミカルスベシヤリティー製)、サノール LS770 (三共 (株) 製)、Sumisorb TM-061 (住友化学工業 (株) 製) 等が挙げられ；シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH6062、6030 (以上、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)、KBE903、603、403 (以上、信越化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

【実施例】

【0054】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、部は重量部を意味する。

【0055】

ウレタンアクリレートの合成例 1

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トルエンジイソシアネート 134.8 g、分子量

2000のポリプロピレンオキシド774.2g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08gを仕込んだ。次いでジブチル錫ジウラレート0.8gを添加し、液温を25~35℃に制御しながら1時間攪拌した。その後ヒドロキシエチルアクリレート89.9gを加え、液温50~60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-1」とする。

【0056】

ウレタンアクリレートの合成例2

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トルエンジイソシアネート413.8g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08g、ジブチル錫ジウラレート0.8gを仕込んだ。次いでヒドロキシプロピルアクリレート309.2gを加え、液温を25~35℃に制御しながら1時間攪拌した。その後ヒドロキシエチルアクリレート275.9gを加え、液温50~60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-2」とする。

【0057】

ウレタンアクリレートの合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トルエンジイソシアネート428.1g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08g、ジブチル錫ジウラレート0.8gを仕込んだ。その後ヒドロキシエチルアクリレート570.8gを加え、液温50~60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-3」とする。

【0058】

実施例1~4および比較例1~4

攪拌機を備えた反応容器に表1に示す配合比(重量部)で化合物を仕込み、均一な溶液になるまで液温度50℃で攪拌し、各組成物を得た。

【0059】

測定方法

(1) 硬化速度: 200 μ m厚のアプリケーターを用いて石英ガラス板上に組成物を塗布し、それに3.5KWメタルハライドランプを用いて空気雰囲気下において紫外線照射量0.1J/cm²と1.0J/cm²の2条件で紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。次いで23℃、相対湿度50%で24時間放置した後に、1cm幅に切断して試験片とした。次いで、引っ張り試験機にて試験片のヤング率(MPa)を測定した。得られたヤング率を紫外線照射量で割った値を硬化速度とした。

【0060】

(2) 粘度: 組成物を25℃の恒温水槽で30分間放置した後、B型粘度計を用いて粘度を測定した。

【0061】

(3) ヤング率:

250ミクロン厚用のアプリケーターバーを用いてガラス板上に組成物を塗布し、3.5KWメタルハライドランプを用いて空気下で1J/cm²のエネルギーの紫外線で照射して硬化してフィルムを調製した。このフィルムから延伸部が幅6mm、長さ25mmとなるように短冊状サンプルを作成して、温度23℃、湿度50%で引っ張り試験を行った。引っ張り速度は1mm/minで2.5%歪みでの抗張力からヤング率を求めた。

【0062】

(4) 黄色度: 200 μ m厚用のアプリケーターを用いて清浄なガラス上に組成物を塗布し、N₂雰囲気下において3.5KWメタルハライドランプを用いて紫外線を0.1J/cm²照射して得た硬化フィルムを試験片とした。次いで23℃、相対湿度50%で24時間放置し、 $\Delta Y. I.$ を色差計を用いて測定した。

【0063】

(5) 表面性：貼り付き力は $70\ \mu\text{m}$ 厚で製膜したフィルムを $3.5\ \text{KW}$ メタルハライドランプを用いて $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ で空気環境下において紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。硬化させたフィルムを貼り合わせ、一定荷重下で 24 時間静置した後、インストロンデジタル試験機（インストロンジャパン株式会社製）を用いて 180 度ピール法により測定した。動摩擦係数測定は $200\ \mu\text{m}$ 厚において製膜したフィルムを $3.5\ \text{KW}$ メタルハライドランプを用いて $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ で空気雰囲気下において紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。そのフィルムを 2 つに分けて円柱状にし、 $100\ \text{g}$ の荷重をかけて滑らせたときの抵抗の係数を表面特性測定機（新東科学株式会社製）で測定して動摩擦係数を求めた。

【0064】

実施例で得た組成物について、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0065】

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
UA-1	55	55	70	55	55	55	70	55	55
UA-2	15	15		15	15	15		15	15
UA-3	10	10		10	10	10		10	10
ラウリルアクリレート	10	20	10	10	10	10	10	10	
N-ビニルカプロラクタム	10		20						
アクリル酸 2-ヒドロキシエチル				10				20	20
アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル					10		20		
アクリル酸 4-ヒドロキシブチル						10			
Irgacure 184	3	3	3	3	3	3	3	3	3
粘度 (Pa・s)	7.4	6.1	6.0	3.8	4.3	4.4	3.5	2.8	6.0
ヤング率 (MPa)	830	540	800	810	770	750	830	690	980
硬化速度	0.86	0.75	0.85	0.85	0.88	0.89	0.88	0.89	0.80
硬化物の黄色度 ($\Delta Y, I.$)	2.5	0.9	2.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
表面性									
貼り付き力 (N/m)	8	17	9	6	5	3	7	4	8
動摩擦係数	0.4	1.5	0.6	0.4	0.3	0.2	0.4	0.3	0.6

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低粘度で使いやすく、速い硬化速度で、希釈性が良く、硬化物の黄変性が低く、さらに硬化物の表面特性に優れ、光ファイバにおける、一次被覆材、二次被覆材、マトリックス材、バンドリング材、インク等として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 次の成分（A）及び（B）、

（A）ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー 20～90重量%、

（B）水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー 1～30重量%、

を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 2 6 6 0 1
受付番号	5 0 3 0 1 5 4 5 7 7 7
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 5 年 9 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 9月18日

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年10月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-326601
【承継人】
【識別番号】 303043450
【氏名又は名称】 デーエスエム アイピー アセット ビー ヴィ
【承継人代理人】
【識別番号】 110000084
【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
【代表者】 高野 登志雄
【手数料の表示】
【納付金額】 12,600円
【提出物件の目録】
【物件名】 持分譲渡証書及び訳文 1
【物件名】 同意書 1
【包括委任状番号】 0311894

【物件名】

持分譲渡証書

【添付書類】

2  189

DEED OF ASSIGNMENT

To Assignee:

Name : DSM IP Assets B. V. (Nationality: Netherlands)

Address: Het Overloon 1 6411 TE Heerlen,
The Netherlands

We hereby declare that we have assigned our share of the right to obtain a patent in Japanese Patent Application No.2003-295025, No.2003-326601 and No.2003-323908 to you.

Assignor:

Name : Koninklijke DSM N. V. (Nationality: Netherlands)

Address: Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen,
The Netherlands

Dated this 3 day of October 2003.

Representative:
(Signature)

Name : J.H.J. den Hartog

2

持 分 譲 渡 証 書 (訳文)

譲 受 人:

名 称: デーエスエム アイピー アセット ビー ヴィ(国籍: オランダ国) 殿
住 所: オランダ国 6411 テーエー ヘールレン ヘット
オーフェルローン 1

下記の発明に関する特許を受ける権利中、私の持分を貴社に譲渡したことに相違ありません。

記

1. 特願2003-295025
2. 特願2003-326601
3. 特願2003-323908

譲 渡 人:

名 称: コニンクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ (国籍: オランダ国)
住 所: オランダ国 6411 テーエー ヘールレン ヘット
オーフェルローン 1

2003年10月 3日

代 表 者

(署 名) _____

氏 名 ジェイ エイチ ジェイ デン ハルトイ

【物件名】

同意書

【添付書類】



同 意 書

平成 15 年 10 月 / 日

住 所 オランダ国 6411 テーエー ヘールレン
ヘット オーフェルローン 1
名 称 コニクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ 殿

住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
名 称 JSR 株式会社
代表者 取締役社長 吉田 淑 則



下記の発明に関する特許を受ける権利の貴殿の持分を、デーエスエム
アイピー アセット ビー ヴィ(オランダ国 6411 テーエー
ヘールレン ヘット オーフェルローン 1)に譲渡することに同意
します。



記

1. 特願2003-295025
2. 特願2003-326601
3. 特願2003-323908

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-326601
受付番号	20301920190
書類名	出願人名義変更届
担当官	古田島 千恵子 7288
作成日	平成15年12月 3日

<認定情報・付加情報>

【手数料の表示】

【納付金額】 4,200円

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 同意書 1

【提出物件名】 持分譲渡証書 1

特願 2003-326601

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

2003年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏名

JSR株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 2 6 6 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 2 2 2 6 3 9]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

オランダ国 6 4 1 1 テーエー ヘールレン ヘット・オー
フェルローン 1

氏 名

コニンクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ

特願 2003-326601

出願人履歴情報

識別番号 [303043450]

1. 変更年月日 2003年 7月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 オランダ国 6411 テーエー ハールレン ヘット オー
フェルローン 1

氏 名 デーエスエム アイピー アセット ビー ヴイ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.